

PRODUCTION OF FLUORINE-BASED POROUS HOLLOW YARN MEMBRANE**Publication number:** JP4187224**Publication date:** 1992-07-03**Inventor:** KAMINE YASUHIRO; KIKUYA NOBUYUKI; HIRAI
TAKAYUKI; KAMO JUN**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO**Classification:****- International:** B01D71/32; B01D71/00; (IPC1-7): B01D71/32**- European:****Application number:** JP19900312768 19901120**Priority number(s):** JP19900312768 19901120**Report a data error here****Abstract of JP4187224**

PURPOSE: To obtain a porous hollow yarn high in mechanical strength and having a thick film by melt-spinning an ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer and stretching the obtained yarn to make it porous. **CONSTITUTION:** An ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer is melt-spun with a hollow yarn producing nozzle to obtain an unstretched crystalline hollow yarn which is highly oriented. The spinning temp. has to be controlled to 240-280 deg.C, and the yarn fiber is wound at 100-4000 yarn forming draft. Since the crystallinity of the unstretched hollow yarn obtained is not sufficiently yet, it is heat-treated (annealed) at 180-240 deg.C preferably in an inert gas atmosphere. The crystal structure is then not relaxed but broken and cold-stretching at <70 deg.C by 10-100%. The cold-stretched yarn hot-stretching at 70-160 deg.C. The total stretching rate is controlled in this case to 30-400% after hot stretching.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平4-187224

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月3日

B 01 D 71/32

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フッ素系多孔質中空糸膜の製法

⑯ 特 願 平2-312768

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

⑱ 発 明 者 加 峯 靖 弘 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

⑲ 発 明 者 菊 屋 信 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

⑳ 発 明 者 平 井 孝 之 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉑ 発 明 者 加 茂 純 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
研究所内

㉒ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

㉓ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素系多孔質中空糸膜の製法

2. 特許請求の範囲

1) エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体を溶融紡糸し、次いで延伸して多孔質化する工程を有するフッ素系多孔質中空糸膜の製造方法。

2) 中空糸製造用紡糸ノズルを用いてエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体を紡糸温度 240～280℃、ドラフト比 100～4000で溶融紡糸し、得られた未延伸糸を 180～240℃で熱処理した後、70℃未満で10～100%冷延伸し、次いで70～180℃で全延伸量が30～400%になるように熱延伸する請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高い耐薬品性、耐熱性を有する、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体からなり、延伸されたマイクロフィブリルと延伸され

ない結節部とにより形成された楕円状微小空孔が互いにつながり合い積層されたマイクロ構造を有する多孔質中空糸膜の製造方法に関する。

(従来技術)

多孔質膜は、超純水の製造、工業排水・工程水の処理等の工業用排水処理、人工腎臓、人工肺、血漿分離、血漿中有効成分の回収等の血液処理、更には浄水器等広い分野における精密濾過に用いられている。

このような用途に用いられる多孔質膜の製造方法としては、溶媒蒸発乾式法、マイクロ相分離湿式法、放射線照射後エッチング法、添加剤抽出法、溶融膜形延伸多孔質化法等が知られている。これらの中では溶融膜形延伸により多孔質化する方法が比較的簡便であり、比較的強伸度特性に優れたものが得られること、更に多孔質化のための物質を添加する必要のないことから安全性に優れたものが得られるという特徴を有している。

しかし、種々の結晶性高分子を用いて溶融膜形延伸して多孔質化する方法が提案されている

が、現時点ではこの方法により工業的に製造されているものはポリプロピレンとポリエチレンしかない。これらの膜は優れた特性を有しているものの、耐熱性、耐薬品性の上では充分といえず、より耐熱性、耐薬品性に優れた、熔融賦形延伸多孔質化法による膜が要望されていた。

従来から、耐熱性、耐薬品性に優れた多孔質膜として、ポリ4弗化エチレンを素材としたものがある。この素材を用いた膜を多孔質化する方法として種々の提案があるが、ポリ4弗化エチレンは熱可塑性樹脂であるにもかかわらず高温にしても流動状態を示さないため、最も簡便で合理的な熔融賦形延伸多孔質化法が適用できない。

また、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体を含む高分子と、無機微粉体、及び耐熱性有機物等を混合した後、熔融成形し、次いで該成形物より、耐熱性有機物及び無機微粉体等を抽出除去する抽出法による網状構造を有する多孔質膜及びその製法が特開昭62-106807号公報に開示されている。

3

造コストが高くなる。更にこの膜が、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー、それ以外の耐熱性有機物と、無機微粉体とを熔融成形時に含み、これを抽出するために耐熱性有機物については1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素、無機微粉体については各種無機酸、無機アルカリ等を使用するため、製品多孔質膜中にこれらの不純物が含まれる可能性が大きく、例え不純物を無視できる程度に抑えたとしても、そのための製造プロセスは複雑で、製造コストが高くならざるを得なかった。

更に、この製造方法を用いて作られる多孔質膜は、機械的強度が低く膜厚を薄くできないため、透水量、空気の透過流量を高くすることができなかった。

このような状況に鑑み、本発明者は製品多孔質膜中に不純物を含む可能性がなく、より高い液体及び気体の透過性や高い夾雑物の阻止率を持ち、より簡単なプロセスによって製造可能な、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体が

5

(発明が解決しようとする課題)

そこにはポリクロロトリフルオロエチレン又はエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体からなり、平均孔径 0.01 ~ 5 μ m、気孔率40~90%である網状構造を有する多孔膜が記載されているが、この膜が汚水の濾過や空気の清浄等を使用される際の透過性能についての記載はない。また、この膜は、ポリクロロトリフルオロエチレン又はエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体と、無機微粉体と、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー又はクロロトリフルオロエチレンオリゴマーとそれ以外の耐熱性有機物質とを混合した後、熔融成形し、この成形物より、無機微粉体、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー及び前記耐熱性有機物質を抽出除去することにより製造されている。しかしながら、この方法では、透過性能が高く夾雑物の阻止率に優れた、短冊状の微細孔が積層された構造の貫通孔は得られない。また、この製造方法では、熔融成形前の原料混合工程が必要なため、プロセスが複雑になり膜の製

4

らなる機械的強度が高く、膜厚の薄い多孔質中空糸を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体を熔融紡糸し、次いで延伸して多孔質化する工程を有するフッ素系多孔質中空糸膜の製造方法である。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に用いるエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体は、エチレンとクロロトリフルオロエチレンが交互に結合している交互共重合体であることが好ましいが、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの組成モル比が1:4~4:1の範囲ものが使用できる。

本発明の製造方法は、このようなエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体を、中空糸製造用ノズルを用いて熔融紡糸し、高配向結晶性の未延伸中空糸を製造する。ノズルは二重管構造を有するものが偏肉が少く望ましいが、馬蹄型、そ

6

の他の構造を有するものでも差し支えない。二重管構造のノズルにおいては中空糸内部へ中空形態を保持すべく供給する気体の供給は自然吸入であつてもまた強制吸入であつても差し支えない。

紡糸温度は 240～280℃である必要があるが、250～270℃であることが好ましい。この温度範囲より低温領域で紡糸した場合は、ポリマーの熔融が不完全となりメルトフラクチャーが起こりやすく、延伸工程での安定性が低下する。また、逆にこの温度範囲より高い温度領域で紡糸を行なう場合は、多孔質中空糸の細孔孔径を大きくしたり空孔率を高くすることが困難となる。

この温度でノズルから吐出したエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体は、結晶化されつつ、紡糸ドラフト 100～4000の範囲で巻き取られる。紡糸ドラフトが下限より低い場合は、高配向の未延伸中空糸が得られず、巻取った中空糸を延伸しても高配向の未延伸中空糸が得られず、延伸しても貫通した細孔が発生し難い。また、ドラフト比が上限より高い場合は、紡糸において糸切れ

7

が20%以上のものが好ましい。

尚、性回復率は以下のようにして算出される値である。

$$\frac{(30\% \text{伸長時の糸長}) - (30\% \text{伸長後荷重を0に返した時の糸長})}{(30\% \text{伸長時の糸長}) - (\text{伸長前の糸長})} \times 100 (\%)$$

本発明の製造方法においては、延伸は冷延伸に引き続いて熱延伸を行なう二段延伸により実施することが好ましい。冷延伸では結晶構造を破壊させ均一にマイクロクレースを発生させるために延伸点を固定させることが好ましい。また、結晶構造を緩和させることなく破壊させ、マイクロクレースを発生させるためには冷延伸は70℃未満で実施するのが望ましい。このようにして10～100%の冷延伸を行なうことが好ましい。冷延伸量は10～60%であることがより好ましい。

冷延伸した後、70～160℃の温度領域において熱延伸を行なう。熱延伸温度がこの範囲を超えると中空糸が透明化し、望ましい多孔質構造を得難

れが多発する傾向にある。紡糸ドラフトとしては、500～4000であることが好ましい。

このようにして得られた未延伸中空糸は、外径が2mm以下であることが好ましく、20～1000μmであることがより好ましい。肉厚が100μm以下であることが好ましく、5～80μmであることがより好ましい。中空糸の太さが上記上限より太いと形状を保つのが困難となる傾向にあり、特に外圧がかかると偏平化しやすくなる。また上記下限より細いと紡糸において糸切れが生じやすく、多孔質中空糸として利用して気体や液体を中空内部に通す場合、圧力損失が大きくなる傾向にある。

このようにして得られた未延伸中空糸の結晶化度はまだ充分でないため、160～240℃の温度範囲において、望ましくは不活性ガス雰囲気中にて、熱処理（アニール処理）を実施することが好ましい。この場合のアニール処理時間は10秒以上であることが好ましい。このアニール処理により結晶構造はより完全なものとなる。延伸処理に付される前の未延伸糸は、30%伸長時の弾性回復率

8

い。また、熱延伸時の変形速度を1分につき1～50%という低変形速度で実施することが好ましい。50%/分を超える変形速度では、糸切れしやすい傾向である。熱延伸後の総延伸量は、30%～400%とすることが好ましい。

なお、本発明にいう変形速度とは、延伸区間における延伸量(%)を、糸が該延伸区間を通過す時間で除して求めた値をいう。

得られた多孔質中空糸は熱延伸によってほぼ形態の安定性が確保されており、必ずしも多孔質構造の固定を目的とした熱セット工程を必要としない。しかし、必要に応じて緊張下に定長で、または収縮させつつ熱セットを行ってもよい。熱セット条件は、130～210℃が好ましく、140～160℃がより好ましく、2秒以上実施することが好ましい。

かくして得られる多孔質中空糸膜は、そのマイクロ構造としては、繊維長方向に配列したマイクロフィブリルとスタックドラメラからなる結節部とに囲まれて形成される特徴的な精円状の微小貫通

孔を有し、この微小空孔は積層された状態で中空系内壁面より外壁面へ相互に連通した構造を有している。この楕円状の貫通孔は、楕円の短軸長が微細なことから、気体や液体の透過性や夾雑物の阻止率に優れた精密な濾過が可能となる。

この微小空孔の水銀ポロシメーターで測定される平均孔径は、通常 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である。平均孔径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さいものは流体透過速度が不十分であり、精密濾過への適用が困難となるため好ましくない。また、 $1.0 \mu\text{m}$ を超えると、微小粒子の捕捉効率が低下するので好ましくない。なお、十分な流体透過速度を得るためには平均孔径は $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

また、この中空系膜の空気透過速度は、通常 $1 \times 10^4 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot 0.5 \text{ atm}$ 以上であるが、この程度の値であれば各種の精密濾過に適用可能である。

本発明の方法により製造されるエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体製の多孔質中空系は、ガス透過量または液体透過量が比較的大きく、かつその特異なマイクロ積層構造、細孔形状に

1 1

25℃で加え、中空系の壁面を通過して外部にて空気の透過量を求めた。膜面積は内径ベースとした。

実施例 1、2

エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（モル比 1 : 1）を、吐出口径 6 mm、円環スリット幅が 0.5 mm、吐出断面積が 0.09 cm^2 の二重円筒型中空系製造用紡糸ノズルを用い、紡糸温度 250℃、吐出線速度 41.5 cm/min で紡糸し、巻取速度 137 m/min 、紡糸ドラフト 330 で巻取った。得られた未延伸中空系の寸法は内径が $275 \mu\text{m}$ 、膜厚が $28 \mu\text{m}$ であった。

この未延伸中空系を、窒素流通下、200℃の熱風乾燥機内で 5 時間アニール処理した。次に室温で 1 秒につき 160% の変形速度で 40% 冷延伸を行ない（即ち 1.4 倍）、熱延伸温度 140℃にて、実施例 1 では熱延伸速度 40%/分、全延伸量 300%（即ち 4 倍）、実施例 2 では熱延伸速度 3%/分、全延伸量 200%（即ち 3 倍）になるよう延伸した。

1 3

起因すると考えられる目詰りの起りにくいことが特徴となり、例えば無菌無塵エアフィルター、無菌水用フィルター、超純水製造用フィルター、各種溶液、廃液の濾過膜、各種食品工業における濃縮用膜、活性汚泥用散気材、ガス洗滌、吸収、交換、脱気等用気液接触膜等々の種々の物質の分離、濾過、濃縮、精製等に効適である。更に醗酵、培養等における菌体の固定床や中空系内部に酵素、香料、薬剤等を封入した固定化酵素用支持膜や除放材、更には油水分離材、保温材、液膜用支持体等と広い適用が可能である。

（実施例）

以下、実施例により説明する。

本発明において使用する測定方法は以下に示した方法によった値である。

- (1) 空気透過量；多孔質中空系 50 本を U 字型に束ねて中空開口部分をウレタン樹脂で固め、モジュールを製作した。樹脂包埋部の長さは 2.5 cm、中空系有効長は 5 cm とした。このモジュールの中空系内部に空気を 0.5 atm の圧力を

1 2

得られた多孔質中空系膜の内径、膜厚、空隙率、空気の透過流量を第 1 表に示した。

比較例 1

エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（モル比 1 : 1）を実施例 1 と同じ紡糸ノズルを用いて、紡糸温度 250℃、吐出線速度 41.5 cm/min 、巻き取り速度 20.8 m/min 、ドラフト比 50 において紡糸した。得られた未延伸系を実施例 1 と全く同様の条件でアニール処理し、延伸した。

得られた多孔質中空系膜の内径、膜厚、空隙率、空気の透過流量を実施例と同様に第 1 表に示した。この多孔質中空系膜は、実施例に比べ、空隙率が低く、空気の透過流量も低く、実用性能は良くなかった。

1 4

第1表

	中空系 内径 (μm)	平 均 膜 厚 (μm)	空隙率 (%)	空気透過流量 ($\text{L}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot$ 0.5atm)	孔 径 (μm)
実施例 1	275	55	72	25×10^4	0.6
〃 2	270	55	66	16×10^4	0.25
比較例	200	40	25	1×10^3	0.02

(発明の効果)

本発明の製造方法により得られるエチレン-クロトリフルオロエチレン共重合体製の多孔質中空糸膜は、楕円状の貫通孔が積層されたマイクロ構造を持つため、気体や液体の透過性能が良く、夾雑物の阻止率が高く、強度が高い。また、ポリプロピレンやポリエチレン製の多孔質膜より耐熱、耐薬品性に優れており、かつ抽出法によって作られる多孔質膜に比べると不純物がないので、安全性に優れるため、耐熱、耐薬品性を必要とする濾過分離用途に広い適性を示す。

また本発明の製造方法により、不純物を含まない安全で強度の高い多孔質膜を、簡便なプロセスで作ることが可能となった。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代 理 人 弁理士 若 林 忠